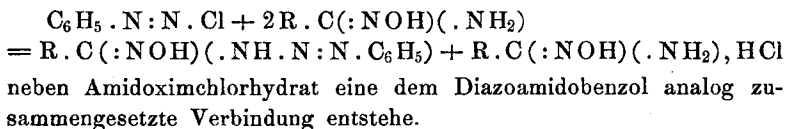


559. Julius Stieglitz: Ueber das Verhalten der Amidoxime gegen Diazobenzolverbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die Amidoxime verhalten sich vielfach wie primäre Amine. Es war mithin nicht ausgeschlossen, dass bei dem Zusammentreffen eines Amidoxims mit Diazobenzolchlorid nach der Gleichung



Der Versuch hat gezeigt, dass die Reaction in einem anderen Sinne verläuft. Es ist mir gelungen, den Verlauf der Reaction klarzustellen, und berichte ich im Folgenden über die dabei gemachten Erfahrungen.

Einwirkung von Benzenylamidoxim auf Diazobenzolchlorid.

Aequimolekulare Mengen von Benzenylamidoximchlorhydrat und Diazobenzolchlorid, das letztere durch genaues Ausdiazotiren der äquivalenten Menge salzsauren Anilins erhalten, wurden in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Auf Zusatz von Natronlauge, ebenfalls im äquivalenten Verhältniss, fiel unter lebhafter Gasentwicklung ein gelber Körper nieder, der sich in der alkoholischen Flüssigkeit rasch zersetzte. Ein besseres Resultat erhält man, wenn man 2 Moleküle Benzenylamidoxim anwendet und diese in ätherischer Lösung mit der wässrigen Diazobenzolchloridlösung schüttelt. Nach wenigen Augenblicken fällt ein dichter, nun unverändert bleibender Niederschlag. Der Aether färbt sich dabei gelb und hinterlässt beim Verdunsten Diazoamidobenzol, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in kleinen, gelben, bei 97° schmelzenden Nadeln gewonnen werden konnte.

Der erwähnte Niederschlag wird durch vorsichtiges Waschen mit Aether, der nur wenig davon aufnimmt, von anhaftendem Diazoamidobenzol befreit und dann aus Benzol umkrystallisirt. So wird eine Verbindung gewonnen, welche in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und constant bei 124—125° schmilzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	70.29	70.19	—
H ₁₃	13	5.45	5.66	—
N ₃	42	17.57	—	17.48
O	16	6.69	—	—
	239	100.00		

Die gefundenen Zahlen entsprechen einer Verbindung von der Formel $C_{14}H_{13}N_3O$, welche durch Vereinigung von 1 Mol. Benzenylamidoxim mit 1 Mol. Benzonitril entstanden gedacht werden kann.

Schon diese Zahlen deuten darauf hin, dass nicht ein Rest des Diazobenzolchlorids an der Bildung des obigen Körpers theilhaft ist. Um in dieser Beziehung Gewissheit zu erlangen, habe ich versucht, die beschriebene Umwandlung des Benzenylamidoxims durch diazobenzolsulfonsaures Natrium zu bewirken.

Einwirkung von Benzenylamidoxim auf diazobenzolsulfonsaures Natrium.

Die Reaction geht in diesem Falle in der That noch glatter und schneller vor sich als bei der Anwendung von Diazobenzolchlorid. Als das beste Verfahren erwies sich, zu der wässrig concentrirten Lösung von 1—2 Mol. diazobenzolsulfonsaurem Natrium eine Lösung von 1 Mol. Benzenylamidoximchlorhydrat hinzuzufügen. Man arbeitet zweckmässig mit kleinen Mengen, 4 bis 5 g, auf einmal und muss darauf sehen, dass die Diazolösung einen ganz geringen Ueberschuss von Säure enthält. Ohne Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln nimmt die Ausbeute ausserordentlich ab.

Der bei dieser Reaction erhaltene Niederschlag wurde mit verdünnter Ammoniaklösung gewaschen und so fast farblos erhalten. Aus Benzol umkrystallisirt, zeigte er denselben Schmelzpunkt (124 bis 125°) und dieselbe Krystallform wie die mit Diazobenzolchlorid erhaltene Verbindung. Es wurde besonders constatirt, dass die Verbindung keinen Schwefel enthält, und ihre Identität mit der vorher beschriebenen Substanz ausserdem durch die nachstehende Elementaranalyse erwiesen:

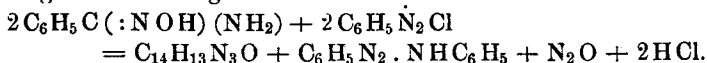
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	70.29	70.08	—
H_{13}	13	5.45	5.60	—
N_3	42	17.57	—	17.64
O	16	6.69	—	—
	239	100.00		

Verlauf der Reaction.

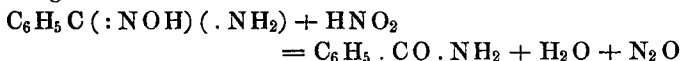
Damit war sicher festgestellt, dass die Diazoverbindungen die Reaction zwar bewirken, aber keinen Bestandtheil an den sich ausscheidenden Körper abtreten. Der berechneten Formel entspricht, wie schon bemerkt, eine Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Benzenylamidoxim und 1 Mol. Benzonitril: $C_7H_5N + C_7H_8N_2O = C_{14}H_{13}N_3O$.

Nun ist es bislang auf keine Weise gelungen, die obige Verbindung direct aus Benzenylamidoxim und Benzonitril zu erhalten. Die

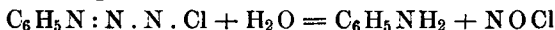
Bildung derselben wird indessen leicht verständlich, wenn man annimmt, dass Diazobenzolchlorid aus 2 Mol. Benzenylamidoxim 1 Mol. Hydroxylamin abspaltet. Ein derartiger Vorgang würde sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen lassen:



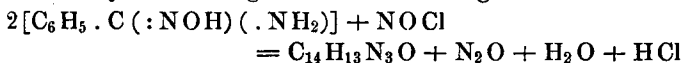
In der That sind alle in dieser Gleichung vorgesehenen Zersetzungsproducte nachgewiesen worden. Dass neben der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ Diazoamidobenzol auftritt, habe ich bereits angeführt. Das bei der angegebenen Zersetzung sich entwickelnde Gas giebt sich durch die Eigenschaft, einen glimmenden Holzspan zu entflammen, leicht als Stickoxydul zu erkennen. Dass bei der obigen Umsetzung Salzsäure gebildet wird, bedarf kaum der besonderen Erwähnung. Die Einwirkung der Diazobenzolverbindungen auf Benzenylamidoxim wird noch leichter verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung unter Umständen wie eine Lösung, die Anilin und salpetrige Säure enthält, wirkt. Auf diesen Umstand hat zumal E. Fischer¹⁾ aufmerksam gemacht. Die Rückbildung von Anilin aus Diazobenzolchlorid macht die Bildung von Diazoamidobenzol verständlich. Die aus Diazobenzolchlorid gleichzeitig entstehende salpetrige Säure aber muss die Entwicklung von Stickoxydul veranlassen, da Tiemann und Krüger²⁾ nachgewiesen haben, dass Benzenylamidoxim durch salpetrige Säure gemäss der Gleichung:



in Benzamid, Wasser und Stickoxydul zerlegt wird. In dem vorliegenden Falle hat man sich vorzustellen, dass Diazobenzolchlorid nach der Gleichung:



in Anilin und Nitrosylchlorid zerfällt und dass letzteres sich mit 2 Mol. Benzenylamidoxim gemäss der Gleichung:



zu dem erwähnten Condensationsproducte des Benzenylamidoxims, Stickoxydul, Wasser und Salzsäure umsetzt.

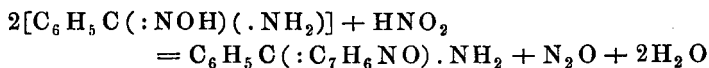
Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die obige Condensation zu Stande kommt, indem aus 2 Mol. Benzenylamidoxim eine Oximidgruppe eliminirt wird und gleichzeitig zwei Wasserstoffatome aboxydirt werden. Die Annahme ist mithin von vornherein wahrscheinlich, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 96.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1687.

der durch die Oximidgruppe innegehabte Platz von einem zweiwerthigen Benzenylamidoximrest: C_7H_6NO eingenommen wird und dass dem neuen Körper die durch die folgende, noch nicht völlig auseinandergezogene Formel: $C_6H_5C(:C_7H_6NO)(NH_2)$ erläuterte Constitution zukommt. Aus Gründen, welche ich im Folgenden weiter erläutern werde, habe ich die Substanz Benzenylhydrazoximamidobenzyliden genannt.

Wenn die vorstehende Interpretation der Bildung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens zutrifft, so muss diese Verbindung auch zu erhalten sein, wenn man gemäss der Gleichung:

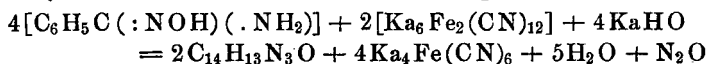


salpetrige Säure auf einem Ueberschuss von Benzenylamidoxim einwirken lässt.

Hält man die von Tiemann und Krüger¹⁾ angegebenen Versuchsbedingungen inne, so entstehen bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Benzenylamidoxim nur Benzamid und Stickoxydul; wenn man aber zu der wässerigen Lösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim und 1 Mol. Natriumnitrit nur sehr allmählich Salzsäure fügt, so bilden sich ausser Stickoxydul und neben Benzamid deutlich nachweisbare Mengen von Benzenylhydrazoximamidobenzyliden. Beide Körper sind durch Behandeln des Gemisches mit mässig concentrirter Salzsäure, welche das Benzamid löst und das Benzenylhydrazoximamidobenzyliden ungelöst zurücklässt, unschwer von einander zu trennen.

Wenn man auf Amidoxime andere Oxydationsmittel einwirken lässt, so wird ebenfalls die Oximidgruppe dieser Körper zuerst angegriffen. Man durfte mithin erwarten, dass das Benzenylamidoxim unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln allgemeiner in Benzenylhydrazoximamidobenzyliden übergeführt werde. Der Versuch hat auch diese Voraussetzung bestätigt.

Wenn man z. B. in wässriger Lösung Ferricyankalium und Benzenylamidoxim in den durch die Gleichung:



gegebenen Verhältnissen in alkalischer Lösung zusammenbringt, so scheidet sich alsbald Benzenylhydrazoximamidobenzyliden in glänzenden Blättchen aus. Die auf letzterem Wege erhaltenen Ausbeuten sind allerdings nur gering. Energischer wirkende Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, zersetzen Benzenylamidoxim rasch unter Bildung von Benzonitril, welches in geringer Menge auch bei Einwirkung schwacher Oxydationsmittel entsteht.

¹⁾ loc. cit.

Eigenschaften des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens.

Das auf den angeführten verschiedenen Wegen erhaltene Benzenylhydrazoximamidobenzyliden krystallisiert in rhombischen Täfelchen und schmilzt unter Bildung von Benzonitril und Benzenylamidoxim bei 124—125°. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, etwas mehr in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Verbindung wird aus der Lösung in Chloroform und Benzol durch Ligroin und aus der Lösung in Alkohol durch Wasser gefällt.

Sie besitzt keine sauren, sondern nur schwach basische Eigenschaften, ihr Chlorhydrat kann jedoch nur auf einem Umwege durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Substanz erhalten werden. Bei gewöhnlicher Temperatur greifen verdünnte Säuren und Alkalien Benzenylhydrazoximamidobenzyliden überhaupt nicht an. Kocht man dasselbe mit Alkalilauge, so zerfällt es sofort in Benzonitril und Benzenylamidoxim, welche Spaltung an dem Auftreten des charakteristischen Benzonitrilgeruches und dem äusserst charakteristischen Benzenylamidoximkupferniederschlage, den Fehling'sches Reagens in der Lösung hervorruft, leicht zu erkennen ist.

Salzsäure greift Benzenylhydrazoximamidobenzyliden etwas schwieriger an.

Erhitzt man das Benzenylhydrazoximamidobenzyliden im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure 2—3 Stunden auf 100°, so werden als Spaltungsproducte Benzenylamidoxim, Benzoëssäure, Dibenzenzylazoxim und Ammoniak erhalten. Erhitzt man Benzenylhydrazoximamidobenzyliden mit Eisessig, oder in alkoholischer Lösung mit wenig Salzsäure, oder erhitzt man das später beschriebene Chlorhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens für sich allein, so geht die Verbindung unter Ammoniakabspaltung sofort in Dibenzenzylazoxim, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N-O \\ \searrow N \end{matrix} C \cdot C_6H_5$, über.

Durch Eisenchlorid werden Lösungen des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens nicht gefärbt. Erhitzt man die Verbindung im geschlossenen Rohr mit Schwefelkohlenstoff auf 100°, so wird die von Louis H. Schubart¹⁾ aus Schwefelkohlenstoff und Benzenylamidoxim dargestellte Verbindung von der Formel $C_8H_6N_2S_2$ gebildet, was uns schwer verständlich ist, wenn man sich erinnert, dass Benzenylhydrazoximamidobenzyliden bei höherer Temperatur mit grösster Leichtigkeit in Benzenylamidoxim und Benzonitril zerfällt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2442.

Benzenylhydrazoximamidobenzylidenchlorhydrat

erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Verbindung. Das Benzenylhydrazoximamidobenzylidenchlorhydrat scheidet sich dabei als schneeweiße Masse ab, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von feinen, gut ausgebildeten kurzen Nadeln erscheint.

Chlorbestimmung:

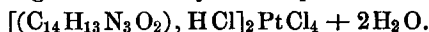
	Berechnet	Gefunden	
für $C_{14}H_{13}N_3O, HCl$		I.	II.
Cl	12.89	13.80	13.52 pCt.

Das Zuviel an Chlor bei diesen Analysen rührt von geringen Mengen beigemengten Chlorammoniums her, da man auch unter den soeben angegebenen Bedingungen die Spaltung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens in Ammoniak und Dibenzylazoxim nicht völlig vermeiden kann.

Das Chlorhydrat ist in Wasser löslich und scheidet allmählich beim Stehen, sofort auf Zusatz von Alkalilauge, die unveränderte Base ab. Das Salz schmilzt bei $144-145^{\circ}$ und geht zwischen 145 und 150° unter Abspaltung von Salmiak und Bildung kleiner Mengen von Benzonnitril in Dibenzylazoxim über. Diese Umwandlung vollzieht sich in vollständig glatter Weise, wenn man die alkoholische Lösung des Chlorhydrats einige Augenblicke kocht.

Das Platindoppelsalz des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens wird aus einer schnell und klar filtrirten wässerigen Lösung seines Chlorhydrats durch Platinchlorid als blassgelber, anscheinend amorpher Niederschlag gefällt. Derselbe wird sofort auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und nach dem Trocknen noch mit warmem Chloroform gewaschen. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 125.5° und schwärzt sich zwischen 130 und 140° . Dasselbe musste exsiccator-trocken zur Analyse gebracht werden, da es sich bei längerem Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Benzonnitril zersetzte. Aus diesem Grunde konnte auch keine directe Krystallwasserbestimmung ausgeführt werden.

Die damit angestellten Analysen entsprechen der Formel:



	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
Pt	194	21.02	21.20	21.20	—
H ₃₂	32	3.46	—	—	3.43
C ₂₈	336	36.40	—	—	36.19
Cl ₆	213	23.08	—	—	—
N ₆	84	9.10	—	—	—
O ₄	64	6.94	—	—	—
	923	100.00			

Das wasserfreie Salz, $(C_{14}H_{13}N_3O)_2H_2PtCl_6$, würde verlangen:
Pt 21.87, H 3.16, C 37.88 pCt.

Die Analysen I und II sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt worden. — Das Platinsalz ist unlöslich in Wasser sowie Alkohol und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Das Pikrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens erhält man als goldgelben Niederschlag, wenn man die Verbindung mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt und Wasser hinzufügt. Das Salz schmilzt bei 148—149°. Beim Erhitzen verpufft es schwach unter Verbreitung des Geruches nach Benzonitril.

Constitution des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens.

Um zu einer allen Eigenschaften und den bislang studirten Umsetzungen der vorstehend beschriebenen Verbindung Rechnung tragenden Constitutionsformel zu gelangen, muss man sich zunächst des leichten Zerfalles der Verbindung in Benzonitril und Benzenylamidoxim und ihrer Bildung aus 2 Mol. Benzenylamidoxim unter Herausnahme einer Oximidgruppe und Aboxydation von 2 Wasserstoffatomen erinnern, welche Ueberlegungen zu der bereits mitgetheilten, noch nicht völlig auseinandergezogenen Formel $C_6H_5.C(:C_7H_6N_2O)(.NH_2)$ führen.

Die Substanz zeigt nicht mehr saure Eigenschaften, auch wird die Anwesenheit einer freien Oximidgruppe im Molekül derselben nicht durch eine auf Zusatz von Eisenchlorid eintretende Farbenerscheinung angezeigt.

Die Verbindung ist gegen überschüssige salpetrige Säure ähnlich beständig wie Säureamide, und bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff erfolgt kein Austausch einer Imidgruppe gegen ein Schwefelatom. Der Körper kann demnach eine freie Imidgruppe ($:NH$) ebenfalls nicht enthalten.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Verbindung die grösste Aehnlichkeit mit den in der Mittheilung des Hrn. Zimmer erörterten Hydrazoximen und stimmt mit diesen auch darin überein, dass sie mit grösster Leichtigkeit in ein Azoxim übergeht, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit gefolgert werden darf, dass sie den Hydrazoximen analog constituirt ist.

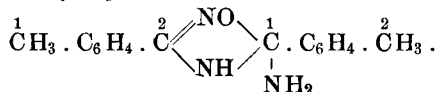
Trägt man allen im Vorstehenden angeführten Gründen Rechnung, so ergiebt sich zur Zeit als wahrscheinlichste Constitutionsformel der

Substanz die folgende: $C_6H_5.C \begin{array}{c} \nearrow N-O \\ \searrow NH \end{array} C.C_6H_5; \begin{array}{c} | \\ NH_2 \end{array}$; ich habe sie da-

her als Benzenylhydrazoximamidobenzyliden bezeichnet.

Um die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu controliren, habe ich nicht unterlassen, einige dem Benzenylhydrazoximamidobenzyliden analog zusammengesetzte Verbindungen darzustellen.

o-Homobenzenylhydrazoximamido-*o*-homobenzyliden,



Das von Louis H. Schubart¹⁾ zuerst dargestellte *o*-Homobenzenylamidoxim giebt unter der Einwirkung von Diazobenzolsulfonsaurem Natrium ohne Schwierigkeit die erwartete Verbindung. Dieselbe scheidet sich als wenig gefärbter Niederschlag ab. Aus Chloroform durch Ligroin gefällt, stellt der Körper schöne, weisse Krystalle dar, welche unter dem Mikroskop als kleine Prismen erscheinen und bei 109—110° schmelzen. Dieselben sind sehr leicht in Chloroform, weniger in Aether und leicht in Benzol sowie Alkohol löslich und unlöslich in Säuren, Alkalien und Wasser. Salzsäure spaltet den Körper bei 100° im Einschlussrohr in *o*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 103°), *o*-Tolunitril und das entsprechende Amidoxim. Mit Fehling'scher Lösung erfolgt ebenfalls die charakteristische Spaltung in Nitril und Amidoxim, welches letztere durch Ueberführung in die schmutzigrüne Kupferverbindung leicht nachzuweisen ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₆	192	71.91	71.70	—	—
H ₁₇	17	6.37	6.50	—	—
N ₃	42	15.73	—	15.55	15.78
O	16	5.99	—	—	—
	267	100.00			

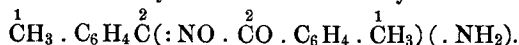
Das *o*-Homobenzenylhydrazoximamido-*o*-homobenzyliden, welches während der kühleren Jahreszeit beständig ist und hübsche weisse Krystalle bildet, zersetzte sich bei der anhaltenden Hitze der letzten Sommermonate zu einem aus *o*-Homobenzenylamidoxim und *o*-Homobenzonitril bestehenden Oele.

Die Reindarstellung des Körpers bietet unter diesen Bedingungen sehr erhebliche Schwierigkeiten dar. Es ist mir aus diesem Grunde nicht gelungen, davon im letzten Sommer genügende Mengen zu erhalten, um den glatten Uebergang desselben in das zugehörige Azoxim scharf nachzuweisen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2438.

Da dieses zur Zeit noch unbekannt ist, habe ich es zunächst auf anderem Wege bereitet. Aus diesem Anlass sind die zunächst folgenden Versuche angestellt worden:

o-Homobenzoyl-*o*-homobenzenylamidoxim,



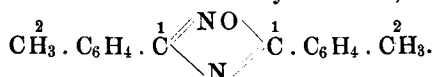
Diese Verbindung wurde beim Zusammenbringen von *o*-Homobenzenylamidoxim mit *o*-Toluylsäurechlorid erhalten. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie seidenglänzende, asbestähnliche, weisse Nadeln, welche constant bei 117—118° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und fast unlöslich in heissem wie kaltem Wasser sind. Säuren lösen den Körper, Alkalien nicht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	71.64	71.45	—
H ₁₆	16	5.97	5.98	—
N ₂	28	10.45	—	10.27
O	32	11.94	—	—
	268	100.00		

Bei 180° spaltet der Körper Wasser ab und geht glatt über in

Di-*o*-homobenzenylazoxim,



Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Azoxim in seidenartigen, haarfeinen Nadeln erhalten, die bei 58—59° schmelzen; sie sind äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich und zerfliessen bereits, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroformdämpfen in Berührung kommen.

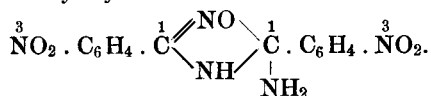
Das Di-*o*-homobenzenylazoxim ist sowohl mit Alkohol- als mit Wasserdämpfen flüchtig und äusserst leicht auch für sich allein sublimirbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	76.80	77.39	—
H ₁₄	14	5.60	5.75	—
N ₂	28	11.20	—	11.37
O	16	6.40	—	—
	250	100.00		

Eine zweite dem Benzenylhydrazoximamidobenzyliden analog zusammengesetzte Verbindung wurde aus dem *m*-Nitrobenzenylamidoxim gewonnen.

m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden,



m-Nitrobenzenylamidoxim giebt beim Behandeln mit diazobenzolsulfonsaurem Natron sofort einen gelben, beständigen Niederschlag. Da die Verbindung sich in allen neutralen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich erwies, wurde sie gereinigt, indem man sie mit verdünntem Ammoniak auswusch, bis die Flüssigkeit farblos ablief, sie alsdann mit warmem Wasser und schliesslich mit siedendem absolutem Alkohol behandelte. Es gelingt so leicht, alle anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen. So dargestellt, bildet sie schwach gelblich gefärbte Flocken, die im Schmelzpunkt, Aussehen und Verhalten mit anderen, aus viel Alkohol umkrystallisirten Proben der nämlichen Substanz übereinstimmen.

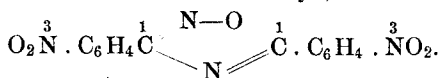
Elementaranalyse:

Theorie			Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₄	168	51.07	51.29	—	—
H ₁₁	11	3.34	3.57	—	—
N ₅	70	21.28	—	21.22	21.13
O ₅	80	24.31	—	—	—
	329	100.00			

Das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden löst sich, wie schon gesagt, ausserordentlich schwer in Alkohol (im Verhältniss von etwa 1 : 2000 Theilen), noch weniger in Benzol und Chloroform, und gar nicht in Aether, Wasser, Säuren und Alkalien. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

Beim Kochen mit Alkalien wird die Verbindung in *m*-Nitrobenzenylamidoxim und *m*-Nitrobenzonitril gespalten. Letzteres tritt indessen nicht als solches auf, sondern wird unter Ammoniakentwicklung alsbald zu *m*-Nitrobenzoësäure verseift. Die Flüssigkeit färbt sich tiefgelb, indem sie die Natriumsalze der *m*-Nitrobenzoësäure und des *m*-Nitrobenzenylamidoxims aufnimmt. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen einer weissen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Verbindung, welche sich als identisch mit dem hiernach beschriebenen *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl erwiesen hat.

Ueberführung des *m*-Nitrobenzenylhydrazoxim-amido-*m*-nitrobenzylidens in *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl,



Diese unter Austritt von Ammoniak erfolgende Condensation lässt sich bewirken, indem man das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden mit kalter concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Es löst sich darin in wenigen Minuten. Giesst man die Flüssigkeit alsdann in das doppelte Volum kalten Wassers, so scheidet sich das gebildete Azoxim sofort aus. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass unter gleichen Bedingungen ein Gemenge von *m*-Nitrobenzenylamidoxim und *m*-Nitrobenzonitril keine Spur Azoxim liefert. Es erhellt daraus, dass der beschriebene Uebergang ein directer ist und dass dabei das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden keineswegs zuerst in die genannten beiden Verbindungen zerfällt.

Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn man das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden mit Essig übergiesst, einmal aufkocht und darauf mit Wasser verdünnt.

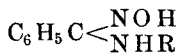
Da das *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl noch nicht bekannt ist, habe ich dasselbe auch auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzenylamidoxim dargestellt und völlig identisch mit der durch concentrirte Schwefelsäure oder Eisessig aus *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden erhaltenen Verbindung gefunden.

Elementaranalyse:

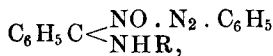
Theorie			Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	53.85	53.75	—
H ₈	8	2.56	2.75	—
N ₄	56	17.95	—	17.83
O ₅	80	25.64	—	—
	312	100.00		

Das *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, eine weisse, perlmutterglänzende Krystallmasse, die unter dem Mikroskop ein Haufwerk feiner Nadeln darstellt. Aus Eisessig wird es in Büscheln langer, feiner Nadeln erhalten. Es ist schwer in kaltem Alkohol, mässig in siedendem absolutem Alkohol und schwer in Aether, Benzol und Chloroform löslich, löst sich aber leicht in siedendem Eisessig. Es sublimirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 168°.

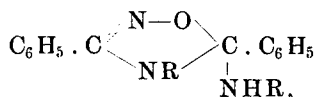
Ausser auf Amidoxime habe ich auch auf einige in der Amidogruppe substituirte Amidoxime von der Formel



Diazobenzolchlorid einwirken lassen. Ich hoffte, entweder bei der grösseren Beständigkeit dieser Verbindungen zu Körpern von der Formel:



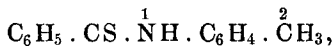
oder zu Hydrazoximen von der Formel:



zu gelangen. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, eine glatte Einwirkung von Diazoverbindungen auf die in der Amidgruppe substituirten Amidoxime zu erzielen; ich habe die letzteren vielmehr bei allen bislang angestellten Versuchen unverändert wieder gewonnen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich jedoch einige Beobachtungen gemacht, welche allerdings in keinem Zusammenhange mit den bislang erörterten Reactionen stehen, die ich aber mittheile, weil dadurch nach meinem Dafürhalten die Darstellung von Amidoximen und in der Amidogruppe substituirten Amidoximen aus Thioamiden, bzw. in der Amidogruppe substituirten Thioamiden wesentlich erleichtert wird. Es ist neuerdings wiederholt beobachtet worden¹⁾, dass die Reactionen des Hydroxylamins durch überschüssiges Alkali wesentlich erleichtert, bzw. beschleunigt werden. Das ist auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide und Thioanilide der Fall. Ich habe das besonders bei der Darstellung von Benzenyl-*o*-toluidoxim aus Thio-benz-*o*-toluidid beobachtet. Da ich Angaben über diese Körper in der Litteratur nicht auffinde, lasse ich eine kurze Beschreibung ihrer Darstellungsweise und ihrer Eigenschaften folgen:

Thiobenz-*o*-toluidid,



bildet sich bei dem Zusammenschmelzen von Benz-*o*-toluidid mit Phosphorpentasulfid. Das in üblicher Weise isolirte Thiobenztoluidid wird durch Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt. Es wird dabei zuerst in Form schwerer, gelber Oeltropfen gefällt, die aber bald zu harten Krystallen erstarren. Bei dem Umkrystallisiren aus Benzol wurden Krusten von schwefelgelber Farbe mit grossen,

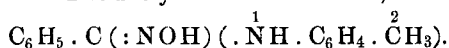
¹⁾ Siehe zumal K. Auwers, diese Berichte XXII, 605.

dicken, eingewachsenen Krystallen erhalten, die gut ausgebildete, sechsseitige Säulen darstellen. Das *o*-Thiobenztoluidid schmilzt bei 85—86°.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₄	168	74.01	—	73.90	—
H ₁₃	13	5.72	—	5.87	—
N	14	6.17	—	—	6.32
S	32	14.10	14.37	—	—
	227	100.00			

Benzenyl-*o*-toluidoxim,



Wenn man in alkoholischer Lösung Thiobenz-*o*-toluidid und Hydroxylaminchlorhydrat erhitzt, so erfolgt die Bildung von Benzenyl-*o*-toluidoxim weit rascher und in kürzerer Zeit, wenn man einen erheblichen Ueberschuss von Alkalihydrat anwendet, als wenn man genau die dem Hydroxylaminchlorhydrat äquivalente Menge von Alkalihydrat hinzufügt. Durch mehrere Parallelversuche wurde constatirt, dass im ersteren Falle dieselbe Wirkung bereits nach zweistündigem Erhitzen eingetreten war, welche ich im letzteren Falle erst durch zweitägiges Erhitzen erzielen konnte.

Die Ausbeuten an Benzenyl-*o*-toluidoxim lassen immer zu wünschen übrig, sind aber im ersten Falle auch etwas besser (10—20 pCt. der Theorie) als im letzteren (5—10 pCt.). Das Benzenyl-*o*-toluidoxim wurde in schönen, harten Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop als scharf und gut ausgebildete, sechsseitige Säulen erschienen. Der Körper schmilzt bei 147°, ist leicht löslich in Säuren und Alkalien und ebenso in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	73.34	74.42	—
H ₁₄	14	6.19	6.36	—
N ₂	28	12.39	—	12.42
O	16	7.08	—	—
	226	100.00		